

## 特許協力条約

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 K99-81	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/00720	国際出願日 (日.月.年) 18.02.99	優先日 (日.月.年) 20.02.98
出願人(氏名又は名称) 三洋電機株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
  - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
  この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
  - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
  この国際出願に含まれる書面による配列表
  この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
  書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は
  出願人が提出したものを承認する。
  次に示すように国際調査機関が作成した。

---

5. 要約は
  出願人が提出したものを承認する。
  第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 出願人が示したとおりである。  なし
  - 出願人は図を示さなかった。
  - 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl° H01M4/32, H01M4/62, H01M10/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl° H01M4/32, H01M4/62, H01M10/30,  
H01M4/66, H01M4/80

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 62-66569, A (三洋電機株式会社), 26, 3月, 1987 (26. 03. 87), 第1頁、左下欄、第5-8行、及び、第2頁、左上欄、最終行-左下欄、第3行、及び、第5-17行 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 10, 11
Y	J P, 8-329937, A (松下電器産業株式会社), 13, 1月, 1996 (13. 12. 96), 第2頁、第1欄、第1-15行、及び、第2頁、第4欄、第15-24行 (ファミリーなし)	4, 9
A		3, 8
Y	J P, 9-265981, A (ユアサコーポレーション), 7, 10月, 1997 (07. 10. 97)、第2頁、第2欄、第4行-	1, 5, 6, 10, 11
Y		4, 9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

01. 06. 99

## 国際調査報告の発送日

08.06.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌  


4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3476

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	第3頁、第3欄、第12行&WO, 9712408, A1  J P, 59-163753, A (三洋電機株式会社), 14, 9 月, 1984 (14. 09. 84)、第1頁、第5-12行 (ファミリーなし)	2, 7
A	J P, 5-89876, A (三洋電機株式会社), 9, 4月, 19 93 (09. 04. 93), 第2頁、第1欄、第1-12行 (ファミリーなし)	12-25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 特許協力条約

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT第36条及びPCT規則70)

RECD 08 MAY 2000

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 K 99-81	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/00720	国際出願日 (日.月.年) 18.02.99	優先日 (日.月.年) 20.02.98	
国際特許分類 (IPC) Int. C17	H01M4/32	H01M4/62	H01M10/30
	H01M4/66	H01M4/80	
出願人（氏名又は名称） 三洋電機株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT第36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)

この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I  国際予備審査報告の基礎
- II  優先権
- III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV  発明の単一性の欠如
- V  PCT第35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI  ある種の引用文献
- VII  国際出願の不備
- VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.07.99	国際予備審査報告を作成した日 21.04.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 青木千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4X 9351

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17）

出願時の国際出願書類

明細書 第 1 - 30 ページ、  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 3 - 5, 8 - 25 項、  
請求の範囲 第 1 - 2, 6 - 7, 26 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、

出願時に提出されたもの  
PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1 - 2 ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。（PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1 - 2 6 請求の範囲	有 無
進歩性 (I S)	請求の範囲 1 - 2 6 請求の範囲	有 無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1 - 2 6 請求の範囲	有 無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1、4、5及び11のアルカリ蓄電池用ニッケル極またはそれを用いたアルカリ蓄電池における、ニッケル焼結基板に充填する水酸化ニッケル活物質の表面部に、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層が形成されている点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲2、3及び26のアルカリ蓄電池用ニッケル極またはそれを用いたアルカリ蓄電池における、ニッケル焼結基板に充填する水酸化ニッケル活物質の表面部に、Ca、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層が形成されている点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲6、9及び10のアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法における、ニッケル焼結基板に充填された水酸化ニッケル活物質の表面部に、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層を形成する工程を有する点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲7及び8のアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法における、ニッケル焼結基板に充填された水酸化ニッケル活物質の表面部に、Ca、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層を形成する工程を有する点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲12乃至18及び25のアルカリ蓄電池用ニッケル極またはそれを用いたアルカリ蓄電池における、ニッケル焼結基板と水酸化ニッケル活物質との間に、Ca、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層が形成されている点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲19乃至24のアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法における、ニッケル焼結基板にCa、Sr、Sc、Y、La、Biから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成する工程を有する点は、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 JUL 1999

## 請求の範囲

1. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部に、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
2. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
3. 請求の範囲2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の被覆層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
4. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
5. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、被覆層における上記の水酸化物の量が、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5~5wt%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 JUL 1999

6. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程と、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

7. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程と、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

8. 請求の範囲7に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の被覆層をアルカリと酸素の存在下で加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

9. 請求の範囲6に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層の形成に使用するランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

10. 請求の範囲6に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層における上記の水酸化物の量を、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5~5wt%の範囲にすることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

11. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 JUL 1999

用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

1·2. 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·3. 請求の範囲1·2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層が多孔性のニッケル焼結基板の表面に形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·4. 請求の範囲1·2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層にコバルトが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·5. 請求の範囲1·4に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·6. 請求の範囲1·2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·7. 請求の範囲1·6に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の水酸化コバルトの第2中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1·8. 請求の範囲1·2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択された少なくとも1種であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 JUL 1999

19. 多孔性のニッケル焼結基板にカルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成する工程と、中間層が形成された多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

20. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層にコバルトを含有させることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

21. 請求の範囲20に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

22. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成する工程を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

23. 請求の範囲22に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の第2中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

24. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、中間層の形成に使用するランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

25. 請求の範囲12に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

26. (追加) 請求の範囲2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/622615

533 Rec'd PCT/PTO 18 AUG 2000

**English Translation of  
Annexes to International Preliminary Examination Report**

The application has been amended under PCT Article 19.

Attached herewith are the substitute sheets for pages 49 to 54, reflecting the changes made under PCT Article 19. The intended amendment results in the addition of the page 54/1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## CLAIMS

1. A nickel electrode for an alkaline storage battery in which an active material mainly containing nickel hydroxide is applied to a porous sintered nickel substrate, characterized in that a coating layer containing at least one hydroxide of an element selected from a group consisting of calcium Ca, strontium Sr, scandium Sc, yttrium Y, lanthanoid, and bismuth Bi is formed on a surface of the active material formed on the porous sintered nickel substrate.

2. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 1, characterized in that said coating layer contains cobalt.

3. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 2, characterized in that said coating layer containing cobalt is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

4. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 1, characterized in that said lanthanoid is at least one element selected from the group consisting of lanthanum La, cerium Ce, praseodymium Pr, neodymium Nd, europium Eu, and ytterbium Yb.

5. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 1, characterized in that an

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

amount of said hydroxide in the coating layer is in the range of 0.5 to 5 wt% based on the total amount of all the applied materials which includes the active material mainly containing nickel hydroxide.

6. A method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery, characterized in that it comprises the steps of:

applying an active material mainly containing nickel hydroxide to a porous sintered nickel substrate; and forming a coating layer containing at least one hydroxide of an element selected from a group consisting of calcium Ca, strontium Sr, scandium Sc, yttrium Y, lanthanoid, and bismuth Bi on a surface of the active material thus applied to the porous sintered nickel substrate.

7. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 6, characterized in that said coating layer contains cobalt.

8. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 7, characterized in that said coating layer containing cobalt is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

9. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 6, characterized in that said lanthanoid is at least one

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

element selected from the group consisting of lanthanum La, cerium Ce, praseodymium Pr, neodymium Nd, europium Eu, and ytterbium Yb.

10. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 6, characterized in that an amount of said hydroxide in the coating layer is set in the range of 0.5 to 5 wt% based on the total amount of all the applied materials which includes the active material mainly containing nickel hydroxide.

11. An alkaline storage battery characterized in that the nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 1 is used as its positive electrode.

12. A nickel electrode for an alkaline storage battery in which an active material mainly containing nickel hydroxide is applied to a porous sintered nickel substrate, characterized in that an intermediate layer containing at least one hydroxide of an element selected from a group consisting of calcium Ca, strontium Sr, scandium Sc, yttrium Y, lanthanoid, and bismuth Bi is formed between the porous sintered nickel substrate and the active material.

13. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 12, characterized in that said intermediate layer is formed on a surface of the porous

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

sintered nickel substrate.

14. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 12, characterized in that said intermediate layer contains cobalt.

15. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 14, characterized in that said intermediate layer containing cobalt is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

16. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 12, characterized in that a second intermediate layer composed of cobalt hydroxide is formed on said intermediate layer.

17. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 16, characterized in that said second intermediate layer composed of cobalt hydroxide is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

18. The nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 12, characterized in that said lanthanoid is at least one element selected from the group consisting of lanthanum La, cerium Ce, praseodymium Pr, neodymium Nd, europium Eu, and ytterbium Yb.

19. A method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery, characterized in that it comprises the steps of:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

forming an intermediate layer containing at least one hydroxide of an element selected from a group consisting of calcium Ca, strontium Sr, scandium Sc, yttrium Y, lanthanoid, and bismuth Bi on a porous sintered nickel substrate; and

applying an active material mainly containing nickel hydroxide to the porous sintered nickel substrate having the intermediate layer formed thereon.

20. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 19, characterized in that said intermediate layer contains cobalt.

21. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 20, characterized in that, in forming said intermediate layer containing cobalt, the intermediate layer is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

22. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 19, characterized in that it comprises the step of:

forming a second intermediate layer composed of cobalt hydroxide on said intermediate layer.

23. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 22, characterized in that, in forming said second intermediate

THIS PAGE BLANK (USPTO)

layer, the second intermediate layer is heat-treated in the presence of alkali and oxygen.

24. The method of producing a nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 19, characterized in that lanthanoid used for forming the intermediate layer is at least one element selected from the group consisting of lanthanum La, cerium Ce, praseodymium Pr, neodymium Nd, europium Eu, and ytterbium Yb.

25. An alkaline storage battery characterized in that the nickel electrode for an alkaline storage battery according to claim 12 is used as its positive electrode.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/32, H01M4/62, H01M10/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/32, H01M4/62, H01M10/30, H01M4/66, H01M4/80Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 62-66569, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 March, 1987 (26. 03. 87), Page 1, lower left column, lines 5 to 8 ; page 2, upper left column, last line to lower left column, lines 3, 5 to 17 (Family: none)	1, 5, 6, 10, 11
Y	JP, 8-329937, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 December, 1996 (13. 12. 96), Page 2, column 1, lines 1 to 15 ; page 2, column 4, lines 15 to 24 (Family: none)	4, 9
A	JP, 9-265981, A (Yuasa Corp.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Page 2, column 2, line 4 to page 3, column 3, line 12 & WO, 9712408, A1	3, 8
Y	JP, 59-163753, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 September, 1984 (14. 09. 84), Page 1, lines 5 to 12 (Family: none)	1, 5, 6, 10, 11
A	JP, 59-163753, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 September, 1984 (14. 09. 84), Page 1, lines 5 to 12 (Family: none)	4, 9
		2, 7

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 1 June, 1999 (01. 06. 99)	Date of mailing of the international search report 8 June, 1999 (08. 06. 99)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
**PCT/JP99/00720****C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-89876, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 9 April, 1993 (09. 04. 93), Page 2, column 1, lines 1 to 12 (Family: none)	12-25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

17468

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

S/TG  
Translation  
09622615  
07/01/99

Applicant's or agent's file reference <b>K99-81</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. <b>PCT/JP99/00720</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>18 February 1999 (18.02.99)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>20 February 1998 (20.02.98)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>H01M 4/32, 4/62, 10/30, 4/66, 4/80</b>		
Applicant	<b>SANYO ELECTRIC CO., LTD.</b>	

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p> <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>
--

RECEIVED  
TECHNOLOGY CENTER 1700  
IJC 12 600

Date of submission of the demand <b>14 July 1999 (14.07.99)</b>	Date of completion of this report <b>21 April 2000 (21.04.2000)</b>
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/JP99/00720

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

 the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_ 1-30 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_ 3-5,8-25 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_ 1-2,6-7,26 \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_ 1-2 \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 99/00720

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

The nickel electrode for an alkali storage battery and the alkali storage battery using the same described in Claims 1, 4, 5 and 11, wherein a layer containing one hydroxide of an element selected from Sr, Sc, Y, La and Bi is formed on the surface of the nickel hydroxide active material filling the nickel sintered substrate, are not disclosed in any of the documents cited in the international search report. Moreover, they are not obvious to a person skilled in the art.

The nickel electrode for an alkali storage battery and the alkali storage battery using the same described in Claims 2, 3 and 26, wherein a covering layer containing one hydroxide of an element selected from Ca, Sr, Sc, Y, La and Bi and cobalt is formed on the surface of the nickel hydroxide active material filling the nickel sintered substrate, are not disclosed in any of the documents cited in the international search report. Moreover, they are not obvious to a person skilled in the art.

The method for manufacturing a nickel electrode for an alkali storage battery described in Claims 6, 9 and 10 including the process of forming a covering layer

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

containing one hydroxide of an element selected from Sr, Sc, Y, La and Bi on the surface of the nickel hydroxide active material filling the nickel sintered substrate, is not disclosed in any of the documents cited in the international search report. Moreover, it is not obvious to a person skilled in the art.

The method for manufacturing a nickel electrode for an alkali storage battery described in Claims 7 and 8 including the process of forming a covering layer containing one hydroxide of an element selected from Ca, Sr, Sc, Y, La and Bi and cobalt on the surface of the nickel hydroxide active material filling the nickel sintered substrate, is not disclosed in any of the documents cited in the international search report. Moreover, it is not obvious to a person skilled in the art.

The nickel electrode for an alkali storage battery and the alkali storage battery using the same described in Claims 12 to 18 and 25, wherein an intermediate layer containing at least one hydroxide of the substances selected from Ca, Sr, Sc, Y, La and Bi is formed between the nickel sintered substrate and the nickel hydroxide active material, are not disclosed in any of the documents cited in the international search report. Moreover, they are not obvious to a person skilled in the art.

The method for manufacturing a nickel electrode for an alkali storage battery described in Claims 19 to 24 including the process of forming an intermediate layer containing at least one hydroxide of the substances selected from Ca, Sr, Sc, Y, La and Bi on the nickel sintered substrate, is not disclosed in any of the documents cited in the international search report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DJ  
PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



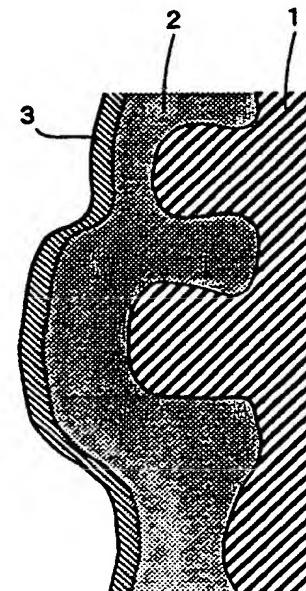
(51) 国際特許分類6 <b>H01M 4/32, 4/62, 10/30</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO99/43035</b>  (43) 国際公開日 <b>1999年8月26日(26.08.99)</b>
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP99/00720</b>		(74) 代理人 弁理士 松川克明(MATSUKAWA, Katsuaki) 〒550-0003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番3号 肥後橋パークビル Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 <b>1999年2月18日(18.02.99)</b>		(81) 指定国 <b>CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</b>
(30) 優先権データ 特願平10/39157 特願平10/52350	JP JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)[JP/JP] 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 Osaka, (JP)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 野上光造(NOGAMI, Mitsuzou)[JP/JP] 前田礼造(MAEDA, Reizo)[JP/JP] 松浦義典(MATSUURA, Yoshinori)[JP/JP] 新山克彦(SHINYAMA, Katsuhiko)[JP/JP] 米津育郎(YONEZU, Ikuo)[JP/JP] 西尾晃治(NISHIO, Koji)[JP/JP] 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)		(添付公開書類 国際調査報告書 補正書)

(54) Title: **NICKEL ELECTRODE FOR ALKALI STORAGE BATTERY, METHOD OF PRODUCING NICKEL ELECTRODE FOR ALKALI STORAGE BATTERY, AND ALKALI STORAGE BATTERY**

(54) 発明の名称 アルカリ蓄電池用ニッケル極、アルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法及びアルカリ蓄電池

(57) Abstract

A nickel electrode for an alkali storage battery in which an active material mainly containing nickel hydroxide is applied to a porous nickel sintered substrate, wherein a layer containing at least one hydroxide of an element selected from a group consisting of Ca, Sr, Sc, Y, lanthanoid, and Bi.



多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、ニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部或いはニッケル焼結基板と活物質の間に、Ca, Sr, Sc, Y, ランタノイド, Biから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む層を形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール
A L	アルバニア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S J	スロヴェニア
A M	アルメニア	F R	フランス	L R	リベリア	S K	スロヴァキア
A T	オーストリア	G A	ガボン	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
A U	オーストラリア	G B	英國	L T	リトアニア	S N	セネガル
A Z	アゼルバイジャン	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジ兰
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B B	バルバドス	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トーゴ
B E	ベルギー	G M	ガンビア	M D	モルドバ	T J	タジキスタン
B F	ブルギナ・ファソ	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B G	ブルガリア	G W	ギニア・ビサオ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T R	トルコ
B J	ベナン	G R	ギリシャ	M L	共和国	T T	トリニダッド・トバゴ
B R	ブラジル	H R	クロアチア	M N	マリ	U A	ウクライナ
B Y	ペルーリー	H U	ハンガリー	M R	モンゴル	U G	ウガンダ
C A	カナダ	I D	インドネシア	M W	モーリタニア	U S	米国
C F	中央アフリカ	I E	アイルランド	M X	マラウイ	U Z	ウズベキスタン
C G	コンゴー	I L	イスラエル	N E	メキシコ	V N	ヴィエトナム
C H	イスス	I N	インド	N L	ニジエール	Y U	ユーヨースラビア
C I	コートジボアール	I S	アイスランド	N O	オランダ	Z A	南アフリカ共和国
C M	カメールーン	I T	イタリア	N Z	ノールウェー	Z W	ジンバブエ
C N	中国	J P	日本	P L	ニュージーランド		
C U	キューバ	K E	ケニア	P T	ポーランド		
C Y	キプロス	K G	キルギスタン	R O	ポルトガル		
C Z	チエシコ	K P	北朝鮮	R U	ルーマニア		
D E	トイン	K R	韓国	S D	ロシア		
D K	デンマーク	K Z	カザフスタン	S E	スードン		
E E	エストニア	L C	セントルシア		スウェーデン		

## 明細書

## アルカリ蓄電池用ニッケル極、アルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法及びアルカリ蓄電池

## 技術分野

この発明は、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されたアルカリ蓄電池用ニッケル極及びこのようなアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法並びにこのようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用したアルカリ蓄電池に関するものであり、アルカリ蓄電池用ニッケル極を改善し、充電状態で高温下において保存した場合に自己放電するのを抑制し、高温での保存特性を向上させ、また高温で充電を行った場合に、早い段階で酸素が発生するのを抑制して、高温での充電特性を向上させる点に特徴を有するものである。

## 背景技術

従来より、ニッケル－水素蓄電池、ニッケル－カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池においては、その正極として焼結式のニッケル極又は非焼結式のニッケル極が使用されてきた。

ここで、非焼結式のニッケル極は、発泡ニッケル等の導電性の多孔体に水酸化ニッケルを主体とする活物質のペーストを直接充填して製造するものであり、このためその製造が簡単であるが、高電流での充放電特性が悪いという問題があった。

一方、焼結式のニッケル極は、焼結によって得られた多孔性のニッケル焼結基板を用い、この多孔性のニッケル焼結基板に活物質塩を化学的に含浸させて活物質を充填させたものであり、ニッケル焼結基板の導電性が高く、また活物質がこの多孔性のニッケル焼結基板に密着している

ことから、高電流での充放電特性に優れている。このため、このような焼結式のニッケル極を使用したアルカリ蓄電池は、高電流で放電を行う電動工具等に好適に使用されている。

しかし、この焼結式のニッケル極は、非焼結式のニッケル極に比べて活物質の充填率が低いため、その活物質の利用率を高める必要があった。また、このような焼結式のニッケル極を使用したアルカリ蓄電池において、充放電を繰り返して行うと、上記のニッケル焼結基板が脆くなり、充放電サイクル特性が悪いという問題があった。

そこで、従来においては、特開平1-200555号公報に示されるように、多孔性のニッケル焼結基板に充填させた活物質の表面に水酸化コバルトの層を形成し、これを酸素とアルカリ溶液の存在下で加熱処理して、水酸化コバルトを酸化させ、これにより活物質における導電性を高めて利用率を向上させるようにしたものや、特開昭63-216268号公報に示されるように、多孔性のニッケル焼結基板の表面に水酸化コバルトの層を形成し、これを酸素とアルカリ溶液の存在下で加熱処理した後、水酸化ニッケルを主体とする活物質を上記のニッケル焼結基板に充填させるようにし、活物質を充填させる際におけるニッケル焼結基板の腐食を抑制し、アルカリ蓄電池における充放電サイクル特性を改善するようとしたものが提案されている。

しかし、上記の特開平1-200555号公報に示されるようにして作製した焼結式のニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に使用した場合においても、このアルカリ蓄電池を充電した状態で50°C程度の高温で長く保存すると、焼結式のニッケル極において酸素が発生して自己放電が生じ、アルカリ蓄電池における容量が低下するという問題があった。

また、特開昭63-216268号（特公平5-50099号）公報に示されるようにして作製した焼結式のニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に使用した場合においても、このアルカリ蓄電池を50°C程度の高

温で充電させた場合、上記の正極が十分に充電される前に酸素が発生して、充電効率が低下するという問題があった。

さらに、特開昭48-50233号公報に示されるように、正極活物質中に水酸化イットリウムを含有させて、高温下での正極活物質の利用率を高めるようにしたものや、特開平5-28992号公報に示されるように、ニッケル酸化物を主体とする活物質にイットリウム、インジウム、アンチモン等の化合物を添加させて、高温雰囲気下における活物質の利用率を向上させるようにしたものが提案されている。

しかし、これらの公報に示されるものにおいては、イットリウムの化合物等を単に活物質中に添加させるだけであるため、活物質やニッケル焼結基板がイットリウムの化合物等で十分に被覆されず、電解液が活物質やニッケル焼結基板と接触し、依然として、高温雰囲気下においてニッケル極から酸素が発生し、活物質の利用率を十分に向上させることができないという問題があった。

この発明の目的は、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填された焼結式のニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に使用した場合において、このアルカリ蓄電池を充電した状態で高温で長く保存しても、上記のニッケル極から酸素が発生して自己放電が生じるのを抑制し、高温での保存特性に優れたアルカリ蓄電池を提供する。

この発明の他の目的は、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填された焼結式のニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に使用した場合において、このアルカリ蓄電池を高温で充電するにあたり、上記のニッケル極が十分に充電される前に酸素が発生するのを抑制し、高温下においても十分な電池容量が得られるアルカリ蓄電池を提供する。

## 発明の開示

この発明における第1のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む被覆層を形成している。

また、上記のようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を製造するにあたっては、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させた後、このように充填された活物質の上に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む被覆層を設けるようにする。

そして、このような第1のアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いてアルカリ蓄電池を作製した場合、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に形成された上記の被覆層によって活物質やニッケル焼結基板が電解液と接触するのが抑制される。このため、このアルカリ蓄電池を充電させた状態で高温下において保存した場合においても、上記の被覆層によって電解液と活物質等とが反応して酸素が発生するのが抑制され、高温での保存特性が向上する。

ここで、上記の被覆層に用いるランタノイドの水酸化物としては、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を用いることができる。

また、上記の第1のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、被覆層における上記の水酸化物にコバルトを含有させることが好ましい。ここ

で、このように被覆層における上記の水酸化物にコバルトを含有させると、このアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池に用いた場合に、このコバルトが酸化されてアルカリ蓄電池用ニッケル極の導電性が向上して、アルカリ蓄電池の電池特性が改善される。

さらに、上記のようにコバルトを含有させた被覆層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下で加熱処理すると、この加熱処理により上記のコバルトが適切に酸化されてアルカリ蓄電池用ニッケル極における導電性がさらに向上すると共に、このアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池に使用した状態でコバルトを初回充電時に電気化学的に酸化させる場合のように電池容量が低下するということもなく、さらにこのように酸化されたコバルトによって高温下での保存中に活物質が分解するのが一層抑制され、高温における保存特性がさらに向上する。なお、このように加熱処理するにあたり、その温度が低いと、上記のような効果が十分に得られなくなる一方、その温度が高くなりすぎると、ニッケル焼結基板に充填された活物質が分解したり、ニッケル焼結基板が腐食されたりするため、加熱処理する温度を60～100°Cの範囲にすることが好ましい。

また、上記の水酸化物を用いた被覆層を設けるにあたり、上記の水酸化物の量が少ないと、電解液と活物質等とが反応するのを十分に抑制することができなくなる一方、上記の水酸化物の量が多くなりすぎると、アルカリ蓄電池用ニッケル極に充填される活物質の比率が低下して十分な電池容量が得られなくなるため、上記の水酸化物の量を水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5～5wt%の範囲にすることが好ましい。

さらに、上記の第1のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、充放電に伴う電極の膨化を抑制するため、上記の水酸化ニッケルを主体とする活物質に、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、コバルト、マンガン等

を固溶させることが好ましい。

また、この発明における第2のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成している。

また、このようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を製造するにあたっては、多孔性のニッケル焼結基板にカルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成し、このように中間層が形成された多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させるようとする。

そして、このような第2のアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に使用した場合、温度の上昇に伴ってこのアルカリ蓄電池用ニッケル極において酸素が発生する電位が低下するのが上記の水酸化物を含む中間層により抑制され、アルカリ蓄電池を高温下において充電する際に、このアルカリ蓄電池用ニッケル極において酸素が発生するのが抑制され、高温下における充電効率が向上する。

ここで、上記の中間層に用いるランタノイドの水酸化物としては、ラントンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を用いることができる。

また、上記の第2のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、中間層に上記の水酸化物と共にコバルトを含有させたり、中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成することが好ましい。そして、このように中間層にコバルトを含有させたり、中間層の上に水酸化コバルトの第2

中間層を形成すると、ニッケル焼結基板に上記の活物質を充填させる際に、ニッケル焼結基板が腐食されて酸化されるのが抑制されると共に、このアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池に用いた場合に、中間層に含まれるコバルトや、第2中間層の水酸化コバルトが酸化され、アルカリ蓄電池用ニッケル極における導電性が向上して電池特性が改善され、特に、中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成した場合にその効果が大きい。

さらに、上記のように中間層にコバルトを含有させたり、中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下で加熱処理すると、この加熱処理により中間層に含まれるコバルトや、第2中間層における水酸化コバルトが適切に酸化されて、アルカリ蓄電池用ニッケル極における導電性がさらに向上すると共に、このアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池に使用した状態で、中間層に含まれるコバルトや第2中間層の水酸化コバルトを初回充電時に電気化学的に酸化させる場合のように電池容量が低下するということもない。なお、このように加熱処理するにあたり、その温度が低いと、上記のような効果が十分に得られなくなる一方、その温度が高くなりすぎると、ニッケル焼結基板が腐食されたりするため、加熱処理する温度を60～100°Cの範囲にすることが好ましい。

さらに、このような第2のアルカリ蓄電池用ニッケル極においても、充放電に伴う電極の膨化を抑制するため、上記の水酸化ニッケルを主体とする活物質に、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、コバルト、マンガン等を固溶させることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例において、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の上に各種の水酸化物からなる被覆層を設けた状態を

示した模式断面図である。

第2図は、この発明の実施例において、多孔性のニッケル焼結基板の上に各種の水酸化物からなる中間層を形成し、この中間層が形成されたニッケル焼結基板に活性物質を充填させた状態を示した模式断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用ニッケル極、アルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法及びアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例のものが優れている点を明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極、アルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法及びアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

#### (実施例 A 1 ~ A 11)

これらの実施例においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を製造するにあたって、下記のようにして作製した多孔性のニッケル焼結基板を用いた。

ここで、多孔性のニッケル焼結基板を作製するにあたっては、カルボニルニッケル粉末と接着剤とを混練してニッケルスラリーを調製し、このスラリーを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のパンチングメタルに塗着し、これを乾燥させた後、還元雰囲気中において焼結して多孔性のニッケル焼結基板を得た。なお、このようにして得た多孔性のニッケル焼結基板は、多孔度が約85%、厚みが0.65mmであった。

次いで、この多孔性のニッケル焼結基板を硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの混合水溶液（比重1.75、ニッケルとコバルトの原子比は10:1）に浸漬させて、このニッケル焼結基板に硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの混合水溶液を含浸させた後、このニッケル焼結基板を25%のN

a O H 水溶液中に浸漬させて、このニッケル焼結基板にニッケルとコバルトの水酸化物を析出させ、このような操作を 6 回繰り返して、上記のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた。

次いで、第 1 図に示すように、ニッケル焼結基板 1 に充填された水酸化ニッケルを主成分とする活物質 2 の上に、下記の表 1 に示す水酸化物からなる被覆層 3 を設けるようにした。

ここで、実施例 A 1 ではカルシウムの硝酸塩を、実施例 A 2 ではストロンチウムの硝酸塩を、実施例 A 3 ではスカンジウムの硝酸塩を、実施例 A 4 ではイットリウムの硝酸塩を、実施例 A 5 ではランタンの硝酸塩を、実施例 A 6 ではセリウムの硝酸塩を、実施例 A 7 ではプラセオジウムの硝酸塩を、実施例 A 8 ではネオジムの硝酸塩を、実施例 A 9 ではユーロピウムの硝酸塩を、実施例 A 10 ではイッテルビウムの硝酸塩を、実施例 A 11 ではビスマスの硝酸塩を用い、それぞれ 3 w t % の各硝酸塩水溶液を調製した。

そして、水酸化ニッケルを主成分とする活物質が充填されたニッケル焼結基板をそれぞれ上記の硝酸塩水溶液に浸漬させた後、これを 80 °C の 25 % NaOH 水溶液中に浸漬させて、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に上記の各元素の水酸化物からなる被覆層を形成して、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、このようにして活物質の上に上記の水酸化物からなる被覆層を形成した場合、各被覆層の単位面積当たりの重量は 5 ~ 6 mg / cm<sup>2</sup> とほぼ一定しており、これらの各被覆層における水酸化物の量は、活物質と合わせた全充填量に対して約 3 w t % になっていた。

また、上記のようにして被覆層を形成した活物質についてそれぞれ X 線回折を行うと、水酸化ニッケルのピークの他に上記の元素の水酸化物のピークが観察され、活物質の上に上記の各元素の水酸化物からなる被覆層が形成されていることを確認できた。

なお、本実施例の模式図として第1図を提示しているが、水酸化ニッケルを主成分とする活物質2及び水酸化物からなる被覆層3はその一部が切れているか又は完全な独立層として観察されない可能性もあり得る。

(比較例a1)

比較例a1においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極として、上記の実施例A1～A11の場合と同様にして、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させただけものを用い、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を設けないようにした。

(比較例a2)

比較例a2においては、上記の実施例A1～A11の場合と同様にして、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた後、このニッケル焼結基板を3wt%の硝酸コバルト水溶液に浸漬させた後、これをNaOH水溶液中に浸漬させて、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に水酸化コバルトを析出させ、上記のNaOH水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空气中すなわち酸素の存在下において80℃の温度で加熱処理し、上記の水酸化コバルトを酸化させ、活物質の上にコバルトの水酸化物の層が形成されたアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極は、前記の特開平1-200555号公報に示されたアルカリ蓄電池用ニッケル極に相当するものである。

(比較例a3)

比較例a3においては、上記の実施例A1～A11の場合と同様にして得た多孔性のニッケル焼結基板に活物質を充填させるにあたり、硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸イットリウムとの混合水溶液(比重1.75、ニッケルとコバルトとイットリウムとの原子比が10:1:0.81)を用い、この混合水溶液にニッケル焼結基板を浸漬させて、このニッケル焼結基板に硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸イットリウムと

の混合水溶液を含浸させ、上記の実施例 A 1 ~ A 1 1 の場合と同様にして、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルが主成分でその他に水酸化コバルトと水酸化イットリウムとを含む活物質を充填させてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製し、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上には被覆層を設けないようにした。なお、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極は、前記の特開昭 48-50233 号公報に示されたアルカリ蓄電池用ニッケル極に相当するものである。

次に、上記のようにして作製した実施例 A 1 ~ A 1 1 及び比較例 a 1 ~ a 3 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用する一方、負極に水素吸蔵合金電極を用い、電解液に 6 規定の水酸化カリウム水溶液を使用して、電池容量が 1 . 0 A h の各アルカリ蓄電池を作製した。

そして、このようにして作製した各アルカリ蓄電池をそれぞれ充電電流 1 0 0 mA で 1 6 時間充電させた後、放電電流 2 0 0 mA で 1 . 0 V に達するまで放電させ、これを 1 サイクルとして、室温下において 1 0 サイクルの充放電を行い、1 1 サイクル目の充電を行った後、各アルカリ蓄電池を 5 0 °C で 2 週間保存させた。その後、上記の各アルカリ蓄電池を室温に戻して 1 . 0 V に達するまで放電させて 1 1 サイクル目の放電容量  $Q_{11}$  を求め、保存前における 1 0 サイクル目の放電容量  $Q_{10}$  と比較し、下記の式に基づいて高温下における保存特性を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

$$\text{保存特性 (\%)} = (Q_{11}/Q_{10}) \times 100$$

(表 1)

	被覆層の材料	保存特性 (%)
実施例 A 1	C a (O H) <sub>2</sub>	6 4
実施例 A 2	S r (O H) <sub>2</sub>	5 8
実施例 A 3	S c (O H) <sub>3</sub>	6 4
実施例 A 4	Y (O H) <sub>3</sub>	6 6
実施例 A 5	L a (O H) <sub>3</sub>	5 8
実施例 A 6	C e (O H) <sub>3</sub>	6 2
実施例 A 7	P r (O H) <sub>3</sub>	5 9
実施例 A 8	N d (O H) <sub>3</sub>	5 8
実施例 A 9	E u (O H) <sub>3</sub>	6 1
実施例 A 10	Y b (O H) <sub>3</sub>	6 3
実施例 A 11	B i (O H) <sub>3</sub>	6 2
比較例 a 1	—	4 9
比較例 a 2	C o (O H) <sub>2</sub>	5 4
比較例 a 3	—	5 0

この結果から明らかなように、ニッケル焼結基板に充填された水酸化ニッケルを主成分とする活物質の上に C a , S r , S c , Y , L a , C e , P r , N d , E u , Y b , B i の水酸化物からなる各被覆層が形成された実施例 A 1 ~ A 1 1 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合、被覆層を形成していない比較例 a 1 のアルカリ蓄電池用ニッケル極や、加熱処理した水酸化コバルトの被覆層を設けた比較例 a 2 のアルカリ蓄電池用ニッケル極や、水酸化ニッケルを主成分とする活物質中に水

酸化コバルトと水酸化イットリウムとを含有させた比較例 a 3 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合に比べて、高温下における保存特性が著しく向上していた。

(実施例 A 4 · 1 ~ A 4 · 9)

実施例 A 4 · 1 ~ A 4 · 9においては、上記の実施例 A 1 ~ A 1 · 1の場合と同様にして、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた後、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を設けるにあたって、上記の実施例 A 4 の場合と同様に、イットリウムの硝酸塩水溶液を用いてイットリウムの水酸化物  $\text{Y(OH)}_x$  からなる被覆層が形成するようにした。

ここで、実施例 A 4 · 1 ~ A 4 · 9においては、イットリウムの硝酸塩水溶液中におけるイットリウムの硝酸塩の含有量 (W 1) を、下記の表 2 に示すように 0.1 ~ 7 wt % の範囲で変化させて被覆層を形成し、イットリウムの水酸化物と活物質と合わせた全充填量に対するイットリウムの水酸化物の重量比 (W 2) が、同表に示すように 0.1 ~ 7 wt % の範囲で変化した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

そして、このようにして作製した実施例 A 4 · 1 ~ A 4 · 9 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 A 1 ~ A 1 · 1 場合と同様にして、電池容量が 1.0 Ah の各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における 10 サイクル目の放電容量  $Q_{10}$  と 11 サイクル目の放電容量  $Q_{11}$  を測定して、上記の高温下における保存特性を求め、その結果を上記の実施例 A 4 のものと合わせて下記の表 2 に示した。

(表 2)

	被覆層の材料	W 1 (wt%)	W 2 (wt%)	Q <sub>10</sub> (mAh/g)	保存特性 (%)
実施例 A4.1	Y (O H) <sub>3</sub>	0 . 1	0 . 1	2 2 8	5 8
実施例 A4.2	Y (O H) <sub>3</sub>	0 . 3	0 . 3	2 3 0	6 0
実施例 A4.3	Y (O H) <sub>3</sub>	0 . 5	0 . 5	2 3 3	6 2
実施例 A4.4	Y (O H) <sub>3</sub>	1	1	2 3 5	6 4
実施例 A4.5	Y (O H) <sub>3</sub>	2	2	2 3 5	6 5
実施例 A4	Y (O H) <sub>3</sub>	3	3	2 3 5	6 6
実施例 A4.6	Y (O H) <sub>3</sub>	4	4	2 3 0	6 7
実施例 A4.7	Y (O H) <sub>3</sub>	5	5	2 2 8	6 8
実施例 A4.8	Y (O H) <sub>3</sub>	6	6	2 2 3	6 8
実施例 A4.9	Y (O H) <sub>3</sub>	7	7	2 1 9	6 8

この結果から明らかなように、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上にイットリウムの水酸化物からなる被覆層を形成するにあたり、イットリウムの水酸化物と活物質とを合わせた全充填量に対するイットリウムの水酸化物の重量比を0 . 5 ~ 5 wt %の範囲にすると、高温下における保存特性が向上すると共に高い放電容量が得られた。なお、上記の実施例A4・1 ~ A4・9においては、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上にイットリウムの水酸化物からなる被覆層を形成する場合について示したが、カルシウム、ストロンチウム、スカンジウム、ランタノイド、ビスマスの水酸化物からなる被覆層を形成する場合においても同様の結果が得られる。

(実施例B1 ~ B4)

実施例 B 1 ~ B 4 においても、上記の実施例 A 1 ~ A 1 1 の場合と同様にして、ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた。

ここで、このようにニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を設けるにあたり、実施例 B 1 ではカルシウムの硝酸塩とストロンチウムの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 3 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 B 2 ではカルシウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 3 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 B 3 ではイットリウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 3 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 B 4 ではビスマスの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 3 wt % の硝酸塩水溶液を用いるようにした。

その後、上記の実施例 A 1 ~ A 1 1 の場合と同様にして活物質の上に被覆層を設け、下記の表 3 に示すように、実施例 B 1 では Ca(OH)<sub>2</sub> と Sr(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 B 2 では Ca(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 B 3 では Y(OH)<sub>3</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 B 4 では Bi(OH)<sub>3</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を形成して各アルカリ蓄電池用ニッケル極を得た。

そして、このようにして作製した実施例 B 1 ~ B 4 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 A 1 ~ A 1 1 の場合と同様にして、電池容量が 1.0 Ah の各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における 10 サイクル目の放電容量 Q<sub>10</sub> と 11 サイクル目の放電容量 Q<sub>11</sub> を測定して、上記の高温下における保存特性を求め、その結果を上記の実施例 A 1, A 4, A 1 1 のものと合わせて下記の表 3 に示した。

(表 3)

	被覆層の材料	保存特性 (%)
実施例 B 1	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Sr}(\text{OH})_2$	6 6
実施例 B 2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$	6 9
実施例 B 3	$\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	7 2
実施例 B 4	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	7 0
実施例 A 1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6 4
実施例 A 4	$\text{Y}(\text{OH})_3$	6 6
実施例 A 11	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	6 2

この結果から明らかなように、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を形成するにあたり、2種類の水酸化物が混合された被覆層を形成した実施例B1～B4の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合、カルシウム、イットリウム、ビスマスの1種類の水酸化物からなる被覆層を形成した実施例A1、A4、A11のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合に比べて、高温下における保存特性が向上しており、特に、コバルトの水酸化物が混合された実施例B2～B4のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合においては、高温下における保存特性がさらに向上していた。なお、実施例B1～B4においては2種類の水酸化物を混合させて被覆層を形成するようにしたが、さらに多くの水酸化物を混合させて被覆層を形成するようにしてもよい。

#### (実施例C1～C6)

実施例C1～C6においては、上記の実施例A1～A11の場合と同様にしてニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた後、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を形成

するにあたり、実施例 C 1 では上記の実施例 B 2 と同様に Ca(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 C 2 では上記の実施例 B 3 と同様に Y(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 C 3 では上記の実施例 B 4 と同様に Bi(OH)<sub>3</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、また実施例 C 4 では、実施例 B 1 ~ B 4 の場合と類する操作によって Sc(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 C 5 では La(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を、実施例 C 6 では Yb(OH)<sub>3</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> の混合物からなる被覆層を設けるようにした。

ここで、実施例 C 1 ~ C 6においては、上記のようにして各被覆層を形成するにあたり、活物質を充填させたニッケル焼結基板を各硝酸塩水溶液に浸漬させた後、これをNaOH水溶液中に浸漬させて、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に各水酸化物を析出させた後、NaOH水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空气中すなわち酸素の存在下において80°Cの温度で加熱処理し、上記の水酸物中における水酸化コバルトを酸化させて各被覆層を形成した。

そして、このようにして作製した実施例 C 1 ~ C 6 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 A 1 ~ A 11 場合と同様にして、電池容量が1.0Ahの各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における10サイクル目の放電容量Q<sub>10</sub>と11サイクル目の放電容量Q<sub>11</sub>とを測定して、上記の高温下における保存特性を求め、その結果を上記の実施例 B 2 ~ B 4 のものと合わせて下記の表4に示した。

(表4)

	被覆層の材料	加熱処理	保存特性(%)
実施例C1	Ca(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	72
実施例C2	Y(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	77
実施例C3	Bi(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	75
実施例C4	Sc(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	76
実施例C5	La(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	72
実施例C6	Yb(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	有	74
実施例B2	Ca(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	無	69
実施例B3	Y(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	無	72
実施例B4	Bi(OH) <sub>3</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	無	70

この結果から明らかなように、ニッケル焼結基板に充填された活物質の上に被覆層を形成するにあたり、カルシウム、イットリウム、ビスマス等の水酸化物にコバルトの水酸化物が混合された被覆層を設けるにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理を行って被覆層を形成した実施例C1～C6のものは、加熱処理しないで被覆層を形成した実施例B2～B4のもの比べて、高温下における保存特性がさらに向上していた。

#### (実施例D1～D11)

実施例D1～D11においては、上記の実施例A1～A11の場合と同様にして作製した多孔性のニッケル焼結基板を用いた。

そして、実施例D1～D11においては、第2図に示すように、上記のニッケル焼結基板1上に、下記の表5に示す水酸化物からなる中間層

4を形成し、このように中間層4が形成されたニッケル焼結基板1に水酸化ニッケルを主成分とする活物質3を充填させるようにした。

ここで、ニッケル焼結基板1上に下記の表5に示す水酸化物からなる中間層4を形成するにあたり、実施例D1ではカルシウムの硝酸塩を、実施例D2ではストロンチウムの硝酸塩を、実施例D3ではスカンジウムの硝酸塩を、実施例D4ではイットリウムの硝酸塩を、実施例D5ではランタンの硝酸塩を、実施例D6ではセリウムの硝酸塩を、実施例D7ではプラセオジウムの硝酸塩を、実施例D8ではネオジムの硝酸塩を、実施例D9ではユーロピウムの硝酸塩を、実施例D10ではイッテルビウムの硝酸塩を、実施例D11ではビスマスの硝酸塩を用いてそれぞれ10wt%の硝酸塩水溶液を調製した。

そして、上記のニッケル焼結基板をそれぞれ上記の硝酸塩水溶液に浸漬させた後、これを80°Cの25%NaOH水溶液中に浸漬させ、ニッケル焼結基板の上にそれぞれ表5に示す各水酸化物の中間層を形成した。ここで、上記の各中間層についてはそれぞれX線回折によってその存在を確認した。また、このようにしてニッケル焼結基板の上に上記の各水酸化物の中間層を形成した場合、各中間層の単位面積当たりの重量は8~10mg/cm<sup>2</sup>とほぼ一定していた。

次いで、上記のようにして中間層が形成された各ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させるにあたっては、中間層が形成された各ニッケル焼結基板を硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの混合水溶液（比重1.75、ニッケルとコバルトの原子比が10:1）に浸漬させて、各ニッケル焼結基板に硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの混合水溶液を含浸させた後、各ニッケル焼結基板を25%のNaOH水溶液中に浸漬させて、中間層が形成された各ニッケル焼結基板にこれらの水酸化物を析出させ、このような操作を6回繰り返し、各ニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させて、各アルカ

リ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、上記の各中間層における水酸化物の量は活物質と合わせた全充填量に対して約5wt%になっていた。

なお、本実施例の模式図として第2図を提示しているが、水酸化物からなる中間層4及び水酸化ニッケルを主成分とする活物質3はその一部が切れているかまたは完全な独立層として観察されない可能性もあり得る。

#### (比較例d1)

比較例d1においては、前記の比較例a1の場合と同様に、アルカリ蓄電池用ニッケル極として、前記のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させただけものを用い、ニッケル焼結基板の上に中間層を設けないようにした。

#### (比較例d2)

比較例d2においては、上記の実施例A1～A11の場合と同様にして作製した多孔性のニッケル焼結基板を用い、このニッケル焼結基板を3wt%の硝酸コバルト水溶液に浸漬させた後、これをNaOH水溶液中に浸漬させて、ニッケル焼結基板の上に水酸化コバルトを析出させ、上記のNaOH水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空气中すなわち酸素の存在下において80℃の温度で加熱処理し、上記の水酸化コバルトを酸化させて中間層を形成し、その後は、上記の実施例D1～D11の場合と同様にして、中間層が形成されたニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極は、前記の特開昭63-216268号（特公平5-50099号）公報に示されたアルカリ蓄電池用ニッケル極に相当するものである。

次に、上記のようにして作製した実施例D1～D11及び比較例d1,d2の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用する一方、負極に水素吸蔵合金電極を用い、電解液に6規定の水酸化カリウム水溶液を使用

して、電池容量が 1.0 A h の各アルカリ蓄電池を作製した。

そして、上記の各アルカリ蓄電池をそれぞれ充電電流 100 mA で 16 時間充電させた後、放電電流 200 mA で 1.0 V に達するまで放電させ、これを 1 サイクルとして、室温下において 10 サイクルの充放電を行った後、50 °C の高温下において 11 サイクル目の充電を行い、その後、上記の各アルカリ蓄電池を室温に戻して 1.0 V に達するまで放電させ、10 サイクル目の放電容量  $q_{10}$  と 11 サイクル目の放電容量  $q_{11}$  を比較し、下記の式により高温下における充電特性を求め、その結果を下記の表 5 に示した。

$$\text{充電特性 (\%)} = (q_{11}/q_{10}) \times 100$$

(表 5 )

	中間層の材料	充電特性 (%)
実施例 D 1	C a (O H) <sub>2</sub>	7 2
実施例 D 2	S r (O H) <sub>2</sub>	6 8
実施例 D 3	S c (O H) <sub>3</sub>	7 3
実施例 D 4	Y (O H) <sub>3</sub>	7 7
実施例 D 5	L a (O H) <sub>3</sub>	6 8
実施例 D 6	C e (O H) <sub>3</sub>	7 0
実施例 D 7	P r (O H) <sub>3</sub>	7 0
実施例 D 8	N d (O H) <sub>3</sub>	7 1
実施例 D 9	E u (O H) <sub>3</sub>	7 3
実施例 D 10	Y b (O H) <sub>3</sub>	7 2
実施例 D 11	B i (O H) <sub>3</sub>	7 3
比較例 d 1	—	4 6
比較例 d 2	C o (O H) <sub>2</sub>	5 8

この結果から明らかなように、Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb, Bi の水酸化物からなる各中間層が形成されたニッケル焼結基板に対して水酸化ニッケルを主成分とする活物質を充填させた実施例 D 1 ~ D 11 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合、中間層を形成していない比較例 d 1 のアルカリ蓄電池用ニッケル極や、加熱処理した水酸化コバルトの中間層を設けた比較例 d 2 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合に比べて高温下における充電特性が向上していた。なお、ニッケル焼結基板に Ca, Sr, Sc, Y, L

a, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb, Bi の水酸化物からなる各中間層を形成するにあたり、これらの水酸化物と活物質とを合わせた全充填量に対するこれらの水酸化物の重量比を 0.5 ~ 5 wt % の範囲にすると、高温下における充電特性が向上すると共に高い放電容量が得られるようになる。

(実施例 E 1 ~ E 3)

実施例 E 1 ~ E 3においては、前記の多孔性のニッケル焼結基板の上に中間層を形成するにあたり、実施例 E 1 では上記の実施例 D 1 と同じカルシウムの硝酸塩水溶液を、実施例 E 2 では上記の実施例 D 4 と同じイットリウムの硝酸塩水溶液を、実施例 E 3 では上記の実施例 D 1 1 と同じビスマスの硝酸塩水溶液を用いた。

そして、これらの実施例 E 1 ~ E 3においては、上記のニッケル焼結基板をこれらの硝酸塩水溶液に浸漬させ、次いで、これを 25% NaOH 水溶液中に浸漬させた後、NaOH 水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空气中すなわち酸素の存在下において 80°C の温度で 1 時間保持させて加熱処理し、それぞれ下記の表 6 に示すように、Ca(OH)<sub>n</sub>, Y(OH)<sub>m</sub>, Bi(OH)<sub>p</sub> の各中間層を形成した。その後は、上記の実施例 D 1 ~ D 1 1 の場合と同様にして各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

そして、上記のようにして作製した実施例 E 1 ~ E 3 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 D 1 ~ D 1 1 場合と同様にして、電池容量が 1.0 Ah の各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における 10 サイクル目の放電容量  $q_{10}$  と 11 サイクル目の放電容量  $q_{11}$  を測定して高温下における充電特性を求め、その結果を上記の実施例 D 1, D 4, D 1 1 のものと合わせて下記の表 6 に示した。

(表 6 )

	中間層の材料	加熱処理	充電特性 (%)
実施例 E 1	C a ( O H ) <sub>2</sub>	有	7 4
実施例 E 2	Y ( O H ) <sub>3</sub>	有	7 8
実施例 E 3	B i ( O H ) <sub>3</sub>	有	7 7
実施例 D 1	C a ( O H ) <sub>2</sub>	無	7 2
実施例 D 2	Y ( O H ) <sub>3</sub>	無	7 7
実施例 D 3	B i ( O H ) <sub>3</sub>	無	7 3

この結果から明らかなように、カルシウム、イットリウム、ビスマスの水酸化物からなる中間層を形成するにあたって加熱処理を行った実施例 E 1 ~ E 3 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合、中間層を形成するにあたり加熱処理を行わなかった対応する実施例 D 1 ~ D 3 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合に比べて、さらに高温下における充電特性が向上していた。なお、上記の加熱処理を行う温度については、この温度が低いときには、高温下における充電特性をさらに向上させる効果が得られない一方、この温度が高すぎると、多孔性のニッケル焼結基板が腐食して電池特性が低下するため、加熱処理する温度を 60 ~ 100 °C の範囲にすることが好ましい。

#### (実施例 F 1 ~ F 7 )

実施例 F 1 ~ F 7においては、前記の多孔性のニッケル焼結基板の上に中間層を形成するにあたり、実施例 F 1 ではカルシウムの硝酸塩とストロンチウムの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 2 ではカルシウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩

とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 3 ではスカンジウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 4 ではイットリウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 5 ではランタンの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 6 ではイッテルビウムの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を、実施例 F 7 ではビスマスの硝酸塩とコバルトの硝酸塩とを 1 : 1 の重量比で混合させた 10 wt % の硝酸塩水溶液を用いるようにした。

そして、上記の実施例 E 1 ~ E 3 の場合と同様に、上記のニッケル焼結基板をこれらの硝酸塩水溶液に浸漬させ、次いで、これを 25 % NaOH 水溶液中に浸漬させた後、NaOH 水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空気中において 80 °C の温度で 1 時間保持させて加熱処理し、下記の表 7 に示すように、実施例 F 1 では Ca(OH)<sub>2</sub> と Sr(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 2 では Ca(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 3 では Sc(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 4 では Y(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 5 では La(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 6 では Yb(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を、実施例 F 7 では Bi(OH)<sub>2</sub> と Co(OH)<sub>2</sub> とが混合された中間層を形成し、その後は、上記の実施例 D 1 ~ D 11 の場合と同様にして各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

そして、上記のようにして作製した実施例 F 1 ~ F 7 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 D 1 ~ D 11 の場合と同様にして、電池容量が 1.0 Ah の各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における 10 サイクル目の放電容量  $q_{10}$  と 11 サイク

ル目の放電容量  $q_{11}$  を測定して高温下における充電特性を求め、その結果を上記の実施例 E 1 ~ E 3 のものと合わせて下記の表 7 に示した。

(表 7)

	中間層の材料	加熱処理	充電特性 (%)
実施例 F 1	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Sr}(\text{OH})_2$	有	7 9
実施例 F 2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 1
実施例 F 3	$\text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 2
実施例 F 4	$\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 7
実施例 F 5	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 2
実施例 F 6	$\text{Yb}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 5
実施例 F 7	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$	有	8 6
実施例 E 1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	有	7 4
実施例 E 2	$\text{Y}(\text{OH})_3$	有	7 8
実施例 E 3	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	有	7 7

この結果から明らかなように、上記のような 2 種類の水酸化物を加熱処理して中間層を形成した実施例 F 1 ~ F 7 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたアルカリ蓄電池は、カルシウム、イットリウム、ビスマスの 1 種類の水酸化物を加熱処理して中間層を形成した実施例 E 1 ~ E 3 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合に比べて、高温下における充電特性が向上しており、特に、コバルトの水酸化物を加えて加熱処理した実施例 F 2 ~ F 7 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合には、高温下における充電特性がさらに向上していた。なお、このようにカルシウム等の水酸化物にコバルトの水酸化物を加えた中間層を設ける場合、

コバルトの水酸化物の量をこれらの水酸化物と活物質と合わせた全充填量に対して 1 ~ 5 w t % の範囲にすることが好ましかった。

(実施例 G 1 ~ G 6)

実施例 G 1 ~ G 6においては、前記の多孔性のニッケル焼結基板の上に中間層を形成するにあたり、実施例 G 1 ではカルシウムの硝酸塩を、実施例 G 2 ではスカンジウムの硝酸塩を、実施例 G 3 ではイットリウムの硝酸塩を、実施例 G 4 ではランタン La の硝酸塩を、実施例 G 5 ではイッテルビウムの硝酸塩を、実施例 G 6 ではビスマスの硝酸塩を用いてそれぞれ 5 w t % の硝酸塩水溶液を調製し、前記のニッケル焼結基板をこれらの硝酸塩水溶液に浸漬させた後、これを 80 °C の 25% NaOH 水溶液中に浸漬させ、ニッケル焼結基板の上に Ca(OH)₂, Sc(OH)₃, Y(OH)₃, La(OH)₃, Yb(OH)₃, Bi(OH)₃ の中間層を形成した。

次いで、このように中間層が形成された各ニッケル焼結基板をそれぞれ 5 w t % のコバルト硝酸塩水溶液に浸漬させ、次いで、これを 25% NaOH 水溶液中に浸漬させた後、NaOH 水溶液が含まれた湿潤状態で、これを空気中において 80 °C の温度で 1 時間保持させて加熱処理し、上記の各中間層の上にそれぞれコバルトの水酸化物からなる第 2 中間層を形成し、その後は、上記の実施例 D 1 ~ D 11 の場合と同様にして各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

そして、上記のようにして作製した実施例 G 1 ~ G 6 の各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 D 1 ~ D 11 の場合と同様にして、電池容量が 1.0 Ah の各アルカリ蓄電池を作製すると共に、各アルカリ蓄電池における 10 サイクル目の放電容量  $q_{10}$  と 11 サイクル目の放電容量  $q_{11}$  を測定して高温下における充電特性を求め、その結果を上記の実施例 F 2 ~ F 7 のものと合わせて下記の表 8 に示した。

(表 8 )

	中間層の材料と状態	充電特性 (%)
実施例 G 1	C a (O H) <sub>2</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	8 7
実施例 G 2	S c (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	8 9
実施例 G 3	Y (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	9 0
実施例 G 4	L a (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	8 9
実施例 G 5	Y b (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	8 6
実施例 G 6	B i (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との積層	8 8
実施例 F 2	C a (O H) <sub>2</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 1
実施例 F 3	S c (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 2
実施例 F 4	Y (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 7
実施例 F 5	L a (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 2
実施例 F 6	Y b (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 5
実施例 F 7	B i (O H) <sub>3</sub> と C o (O H) <sub>2</sub> との混合	8 6

この結果から明らかなように、ニッケル焼結基板の上にカルシウム等の水酸化物からなる中間層を形成し、さらにこの中間層の上にコバルトの水酸化物からなる第2中間層を積層させた実施例 G 1 ~ G 7 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたものは、カルシウム等の水酸化物とコバルトの水酸化物とが混合された中間層を設けた実施例 F 2 ~ F 7 のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたものに比べて、さらに高温下における充電特性が向上していた。

なお、以上の実施例においては、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部にカルシウム等の水酸化物を含む被覆層を形成した

実施例と、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間にカルシウム等の水酸化物を含む中間層を形成した実施例とについて説明したが、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間にカルシウム等の水酸化物を含む中間層を形成すると共にこのニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部にカルシウム等の水酸化物を含む被覆層を形成することも可能である。

### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、この発明における第1のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ラントノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む被覆層を形成したため、このアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いてアルカリ蓄電池を作製した場合に、上記の被覆層により活物質やニッケル焼結基板が電解液と接触するのが抑制され、このアルカリ蓄電池を充電させた状態で高温下において保存した際に、電解液と活物質等とが反応し酸素が発生して自己放電するのが抑制され、高温での保存特性に優れたアルカリ蓄電池が得られた。

また、この発明における第2のアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ラントノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成したため、このアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いてアルカリ蓄電池を作製した場合に、温度の上昇に伴ってこのアルカリ蓄電池用ニッケル極において酸素が発生する電位が低下するのが上記の水酸化物を含む中間層により抑制され、アルカリ蓄電池を高温下において充電させる際に、このアルカリ蓄電池用ニッケル極において酸素が発生するのが抑制されて、高温下における充電効率に優れたアルカリ蓄電池が

得られた。

## 請求の範囲

1. 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む被覆層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
2. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の被覆層にコバルトが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
3. 請求の範囲2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の被覆層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
4. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
5. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、被覆層における上記の水酸化物の量が、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5~5wt%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
6. 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程と、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸

化物を少なくとも 1 種含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

7. 請求の範囲 6 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の被覆層にコバルトを含有させることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

8. 請求の範囲 7 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の被覆層をアルカリと酸素の存在下で加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

9. 請求の範囲 6 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層の形成に使用するランタノイドが、ランタン La、セリウム Ce、プラセオジウム Pr、ネオジム Nd、ユーロピウム Eu、イッテルビウム Y b から選択される少なくとも 1 種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

10. 請求の範囲 6 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層における上記の水酸化物の量を、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の 0.5 ~ 5 wt % の範囲にすることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

11. 請求の範囲 1 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

12. 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間に、カルシウム Ca、ストロンチウム Sr、スカンジウム Sc、イットリウム Y、ランタノイド、ビスマス Bi から選択される材料の水酸化物を少なくとも 1 種含む中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

13. 請求の範囲 12 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、

上記の中間層が多孔性のニッケル焼結基板の表面に形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

14. 請求の範囲 12 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層にコバルトが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

15. 請求の範囲 14 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

16. 請求の範囲 12 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

17. 請求の範囲 16 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の水酸化コバルトの第2中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

18. 請求の範囲 12 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタン La、セリウム Ce、プラセオジウム Pr、ネオジム Nd、ユーロピウム Eu、イッテルビウム Yb から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

19. 多孔性のニッケル焼結基板にカルシウム Ca、ストロンチウム Sr、スカンジウム Sc、イットリウム Y、ランタノイド、ビスマス Bi から選択される材料の水酸化物を少なくとも 1 種含む中間層を形成する工程と、中間層が形成された多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

20. 請求の範囲 19 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層にコバルトを含有させることを特徴とするア

ルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

2 1 . 請求の範囲 2 0 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

2 2 . 請求の範囲 1 9 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成する工程を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

2 3 . 請求の範囲 2 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の第2中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

2 4 . 請求の範囲 1 9 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、中間層の形成に使用するラントノイドが、ランタン L a 、セリウム C e 、プラセオジウム P r 、ネオジム N d 、ユーロピウム E u 、イッテルビウム Y b から選択される少なくとも 1 種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

2 5 . 請求の範囲 1 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

## 補正書の請求の範囲

[1999年7月19日(19.07.99)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1-25は新しい請求の範囲1-26に置き換えられた。(5頁)]

1. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部に、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
2. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されてなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板に形成された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
3. 請求の範囲2に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の被覆層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
4. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。
5. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、被覆層における上記の水酸化物の量が、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5~5wt%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

6. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程と、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物を含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

7. (補正後) 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程と、多孔性のニッケル焼結基板に充填された活物質の表面部に、カルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される少なくとも1種の元素の水酸化物とコバルトとを含む被覆層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

8. 請求の範囲7に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の被覆層をアルカリと酸素の存在下で加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

9. 請求の範囲6に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層の形成に使用するランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

10. 請求の範囲6に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、被覆層における上記の水酸化物の量を、水酸化ニッケルを主体とする活物質を含めた全充填量の0.5~5wt%の範囲にすることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

11. 請求の範囲1に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使

用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

1 2 . 多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質が充填されるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、多孔性のニッケル焼結基板と活物質との間に、カルシウム Ca 、ストロンチウム Sr 、スカンジウム Sc 、イットリウム Y 、ランタノイド、ビスマス Bi から選択される材料の水酸化物を少なくとも 1 種含む中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 3 . 請求の範囲 1 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層が多孔性のニッケル焼結基板の表面に形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 4 . 請求の範囲 1 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層にコバルトが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 5 . 請求の範囲 1 4 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、コバルトが含有された上記の中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 6 . 請求の範囲 1 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第 2 中間層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 7 . 請求の範囲 1 6 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の水酸化コバルトの第 2 中間層がアルカリと酸素の存在下で加熱処理されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

1 8 . 請求の範囲 1 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のランタノイドが、ランタン La 、セリウム Ce 、プラセオジウム Pr 、ネオジム Nd 、ユーロピウム Eu 、イッテルビウム Yb から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

19. 多孔性のニッケル焼結基板にカルシウムCa、ストロンチウムSr、スカンジウムSc、イットリウムY、ランタノイド、ビスマスBiから選択される材料の水酸化物を少なくとも1種含む中間層を形成する工程と、中間層が形成された多孔性のニッケル焼結基板に水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填させる工程とを有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

20. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層にコバルトを含有させることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

21. 請求の範囲20に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、コバルトが含有された上記の中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

22. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の中間層の上に水酸化コバルトの第2中間層を形成する工程を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

23. 請求の範囲22に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、上記の第2中間層を形成するにあたり、アルカリと酸素の存在下において加熱処理することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

24. 請求の範囲19に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法において、中間層の形成に使用するランタノイドが、ランタンLa、セリウムCe、プラセオジウムPr、ネオジムNd、ユーロピウムEu、イッテルビウムYbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

25. 請求の範囲12に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に

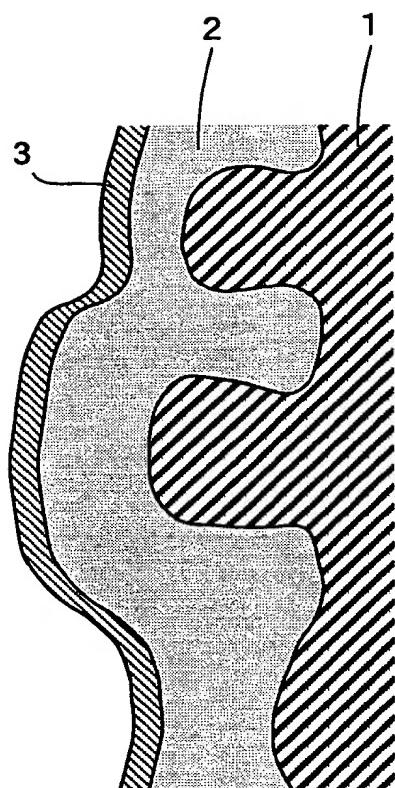
使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

26. (追加) 請求の範囲 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用することを特徴とするアルカリ蓄電池。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1 / 2

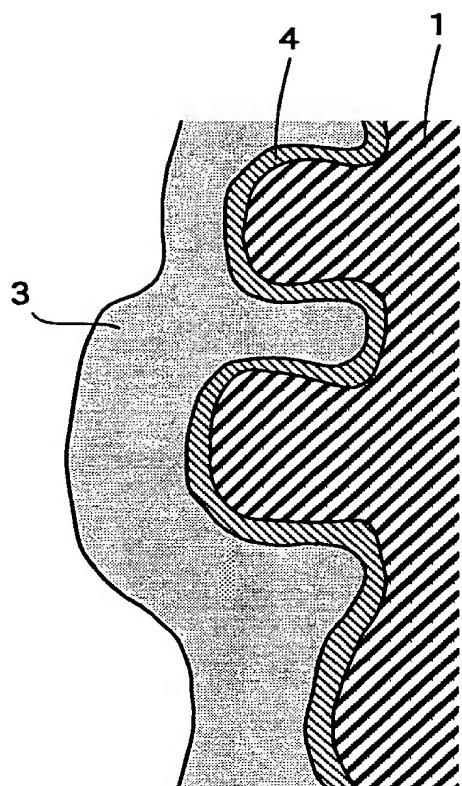
## 第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2 / 2

## 第 2 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**